

51

Int. Cl.:

C 08 f, 27/00

2

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 39 b4, 27/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2130 989

Aktenzeichen: P 21 30 989.7

Anmeldetag: 22. Juni 1971

Offenlegungstag: 20. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 17. Juli 1970

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 56007

54

Bezeichnung: Ppropfpolymeres und Verfahren zu seiner Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Groening, H. W., Dipl.-Ing.; Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Myers, Robert Marshall, Philadelphia; Dunkelberger, David Lamar,
Levittown; Pa.; Carty, Daniel Tilman, Willingboro, N. J. (V. St. A.)

DT 2130989

ORIGINAL INSPECTED

1.72 109 884/1649

12/80

2130989

DIPL.-ING. HANS W. GROENING
DIPL.-CHEM. DR. ALFRED SCHÖN
PATENTANWÄLTE

69-141 GER - S/R 14-64

Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pa. / USA

Pfropfpolymeres und Verfahren zu seiner Herstellung

Vinylhalogenidpolymere sind bekannte Materialien und werden infolge ihrer ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften, ihrer Wirtschaftlichkeit sowie ihrer Verfügbarkeit häufig verwendet. Dabei kommen ganz allgemein Homopolymere sowie Copolymere aus Vinylhalogeniden in Frage, insbesondere werden die Polymeren und Copolymeren von Vinylchlorid verwendet. Unter dem Begriff "Vinylhalogenid-Copolymere" werden in typischer Weise die Polymeren verstanden, die bei der Polymerisation einer Monomerenmischung erhalten werden, welche aus wenigstens 80 Gewichts-% eines Polyvinylhalogenids mit bis zu ungefähr 20 Gewichts-% einer anderen copolymerisierbaren Monovinylidenverbindung, wie beispielsweise Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Propylen oder dergleichen, besteht.

Steife und halbsteife oder leicht plastifizierte Vinylprodukte und -massen wurden in den letzten Jahren in zunehmendem Maße in der Kunststoffindustrie verwendet. Damit entstand auch

DE 2130989 A1

109884/1649

ein Bedarf an Modifizierungsmitteln für Vinylchloridharze, welche die Fähigkeit besitzen, die Verarbeitungseigenschaften sowie die Schlagfestigkeit zu erhöhen und andere wertvolle Eigenschaften des Vinylchloridharzsystems zu fördern. Die vorliegende Erfindung betrifft ein in drei aufeinanderfolgenden Stufen erzeugtes Pfropfpolymeres, das Vinylhalogenidpolymermassen eine verbesserte Schlagfestigkeit sowie eine erhöhte Klarheit verleiht.

In der USA-Patentschrift 3 288 886 werden Vinylhalogenidpolymermassen beschrieben, die ein Pfropfpolymeres aus einem kautschukartigen Polymeren aus Butadien oder Butadien und Styrol sowie Monomeren von Styrol und Methylmethacrylat enthalten, wobei das Pfropfcopolymere durch eine vollständige Polymerisation des Styrols in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des kautschukartigen Polymeren und anschließende Polymerisation des Methylmethacrylats erzeugt wird.

Die britische Patentschrift 1 159 689 offenbart Copolymere, die durch Pfropfpolymerisation eines oder mehrerer Vinyl- oder Vinylidenmonomeren, wie beispielsweise Styrol, Acrylnitril oder Methylmethacrylat, auf einen kautschukähnlichen Polymerlatex erzeugt werden. Diese britische Patentschrift ist insbesondere auf die Erzeugung eines Butadien/Styrol/Methylmethacrylat-vernetzten Copolymeren gerichtet, das durch Polymerisation von Styrol, Methylmethacrylat und eines Vernetzungsmittels in Gegenwart eines Latex aus Polybutadien oder eines Butadien/Styrol-Copolymeren erzeugt wird. Die japanische Patentveröffentlichung 23326/68 befasst sich mit Vinylchloridharzmassen, die ein Polymeres enthalten, das durch die Pfropfpolymerisation von 1,3-Butadienmonomerem in Gegenwart eines Methylmethacrylatpolymeren sowie durch die weitere Polymerisation einer Monomerenmischung aus Styrol und Acryl-

nitrit erhalten worden ist. Die USA-Patentschrift 3 426 101 betrifft Polymere, die durch die aufeinanderfolgende Polymerisation von (1) Alkylestern von Acrylsäure, (2) Styrol und (3) niederen Alkylestern von Methacrylsäure erzeugt worden sind, und betrifft ausserdem hochschlagfeste und transparente Materialien, die dann erhalten werden, wenn derartige Produkte mit Homopolymeren und Copolymeren von Vinylchlorid vermischt werden.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass Modifizierungsmittel für Vinylhalogenidpolymere in der Weise hergestellt werden können, dass zuerst ein nicht-kautschukartiger harter Polymerkern aus einer polyvinylaromatischen Verbindung, insbesondere Polystyrol, gebildet wird, worauf ein kautschukartiges Polymeres physikalisch auf und/oder in den Kern eingebracht und mit diesem chemisch verbunden wird, wobei dieses Polymere aus Butadien, Isopren oder einem niederen Alkylacrylat besteht, und schliesslich in einer dritten Stufe die Polymeren der zwei ersten Stufen von einem Material eingehüllt werden, das aus einem Alkylmethacrylat besteht und chemisch mit dem Polymeren der zwei ersten Stufen verbunden wird. Es wurde gefunden, dass Vinylhalogenidpolymere, welche diese Modifizierungsmittel enthalten, sich durch eine ausgezeichnete Schlagfestigkeit und Klarheit auszeichnen.

In den Rahmen der Erfindung fällt ferner ein Verfahren zur Herstellung dieses durch Emulsionspolymerisation hergestellten Modifizierungsmittels, desgleichen Massen, die unter Verwendung derartiger Modifizierungsmittel erhalten werden, sowie Vinylhalogenidpolymere, welche ein derartiges Modifizierungsmittel enthalten. Das Verfahren besteht aus folgenden Stufen: (A) Bildung eines nicht-kautschukartigen harten Polymeren durch Emulsionspolymerisation einer Monomerencharge aus 50 - 100

Gewichts-% einer vinylaromatischen Verbindung, 0 - 50 Gewichts-% eines anderen Monovinylidenmonomeren, das damit zwischenpolymerisierbar ist, und 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerencharge, (B) Zugabe zu dem erhaltenen nicht-kautschukartigen harten Polymeren, das in der Stufe (A) erzeugt worden ist, einer zweiten Monomerencharge aus 50 - 100 Gewichts-% Butadien, Isopren, Chloropren, eines Alkylacrylats oder Mischungen davon, wobei die Alkylgruppe des Alkylacrylats 3 - 8 Kohlenstoffatome aufweist, 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Monovinylidenmonomeren und 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, wobei sich die Gewichte auf das Gesamtgewicht der Monomerencharge der Stufe (B) beziehen, wobei die zweite Monomerencharge unter Bildung eines kautschukartigen Polymeren emulsionspolymerisiert wird, und (C) Zugabe zu dem erhaltenen Polymeren, das in den Stufen (A) und (B) erzeugt wird, einer dritten Monomerencharge aus 50 - 100 Gewichts-% eines Alkylmethacrylats, wobei die Alkylgruppe ungefähr 1 - 4 Kohlenstoffatome aufweist, 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Vinylidenmonomeren und 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels und/oder 0 - 1,0 Gewichts-% eines Alkylmerkaptans mit 3 - 12 Kohlenstoffatomen, wobei sich die Gewichte auf das Gesamtgewicht der Monomerencharge der Stufe (C) beziehen, und Emulsionspolymerisation der dritten Monomerencharge unter Bildung eines dritten Polymeren, das im wesentlichen physikalisch auf und/oder innerhalb des Polymeren der Stufen (A) und (B) verankert ist.

Die Masse besteht aus einem in aufeinanderfolgenden drei Stufen erzeugten Polymeren aus (A) einem nicht-kautschukartigen harten Polymeren, das durch Emulsionspolymerisation einer Monomerencharge aus 50 - 100 Gewichts-% einer vinylaromatischen Verbindung, 0 - 50 Gewichts-% eines anderen damit zwischen-

polymerisierbaren Monovinylidenpolymeren und 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerencharge, gebildet worden ist, (B) einem zweiten kautschukartigen Polymeren, das durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart des Polymeren der ersten Stufe (A) einer zweiten Monomerencharge aus 50 - 100 Gewichts-% Butadien, Isopren, Chloropren, eines Alkylacrylats oder einer Mischung davon, wobei die Alkylgruppe des Alkylacrylats 3 - 8 Kohlenstoffatome aufweist, 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Monovinylidenmonomeren und 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels, wobei sich die Gewichte auf das Gesamtgewicht der Monomerencharge der Stufe (B) beziehen, gebildet worden ist, und (C) einem dritten Polymeren, das durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Polymerproduktes der Stufe (A) und (B) gebildet worden ist und aus 50 - 100 Gewichts-% eines Alkylmethacrylats, wobei die Alkylgruppe ungefähr 1 - 4 Kohlenstoffatome aufweist, 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Vinylidenmonomeren und/oder 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels oder 0 - 1,0 Gewichts-% eines Alkylmerkaptans mit 3 - 12 Kohlenstoffatomen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerencharge der Stufe (C), besteht.

Die Vinylhalogenidpolymermassen, welche das Modifizierungsmittel enthalten, bestehen aus ungefähr 98 - 60 Gewichts-% Polyvinylhalogenid und ungefähr 2 - 40 Gewichts-% des vorstehend beschriebenen, in drei Stufen hergestellten Polymeren, wobei sich dieses Polymere ferner dadurch auszeichnet, dass der Brechungsindex des Pfropfpolymeren im wesentlichen gleich dem Brechungsindex des Polyvinylhalogenids ist.

In der ersten Stufe des Verfahrens wird eine vinylaromatische Verbindung, wie beispielsweise Styrol, die eine kleine Menge eines vernetzenden Monomeren, vorzugsweise eines difunktionellen Vinylmonomeren, wie beispielsweise Divinylbenzol, Diallyl-

naleat oder Allylmethacrylat, enthält, unter Bildung eines harten Polymerproduktes polymerisiert, welches den Kern für die Polymerisation der folgenden Stufen bildet. Die Polymerisation wird in Gegenwart eines geeigneten Emulgiermittels sowie Initiatorsystems durchgeführt. Es wird eine solche vinylaromatische Verbindung verwendet, die sich in einfacher Weise in Emulsion nach einer Methode polymerisieren lässt, die über freie Radikale abläuft. Styrol wird bevorzugt, man kann jedoch auch ringsubstituierte Styrole verwenden, beispielsweise Vinyltoluol, p-Isopropylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol etc., desgleichen halogensubstituierte Derivate, wie beispielsweise p-Bromstyrol, 3,4-Dichlorstyrol etc. Wenn auch in geeigneter Weise 50 - 100 Gewichts-% der Monomeren der ersten Stufe aus der vinylaromatischen Verbindung bestehen, so ist dennoch ein Bereich von 80 bis 100 Gewichts-% der bevorzugte Bereich.

Ein Teil des Styrols (oder ringsubstituierten Styrols) bis zu einem Maximum von ungefähr 50 Gewichts-% kann durch ein nichtvernetzendes (in Bezug auf das Styrol), damit zwischenpolymerisierbares Monovinylidenmonomeres ersetzt werden. Beispiele für mit dem Styrol zwischenpolymerisierbare oder copolymerisierbare Vinylidenmonomere sind Acrylnitril, Vinylester, Alkylmethacrylsäureester, Methacrylsäure und Acrylsäure, Acrylsäureester etc. Ist ein Vinylidenmonomeres unter den in der Stufe (A) polymerisierten Monomeren enthalten, dann ist das Vinylidenmonomere vorzugsweise in Mengen von 5 - 20 Gewichts-% zugegen, bezogen auf das gesamte Gewicht der Monomeren in der Charge der Stufe (A).

Ein vernetzendes bi- oder polyfunktionelles Monomeres kann in der ersten Stufe zur Vernetzung des Styrols oder eines ähnlichen Materials verwendet werden. Ein Bereich von 0,1 - 10 Gewichts-% des vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Styrol, ist zufriedenstellend, wobei 0,2 - 6,0 Gewichts-% bevorzugt werden. Ver-

netzungsmittel, die erfindungsgemäss eingesetzt werden können, sind beispielsweise Divinylester von zwei- oder dreibasischen Säuren, wie beispielsweise Divinyladipat, Dialkylester von polyfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Dialkylphthalat, Diallylester von polyfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Diallylmaleat und Diallylfumarat, Divinyläther mehrwertiger Alkohole, wie beispielsweise Divinyläther von Äthylenglykol, sowie Di- und Trimethacrylsäureester und -acrylsäureester mehrwertiger Alkohole, beispielsweise Äthylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat etc. sowie Mischungen beliebiger vorstehend angegebener Materialien.

In der zweiten Stufe werden das Butadien, Isopren, Chloropren, das Alkylacrylat oder Mischungen davon in Gegenwart des Materials der ersten Stufe polymerisiert. Diese zweite Polymerisationsstufe bildet ein kautschukartiges Polymeres, das physikalisch auf und/oder innerhalb des in der ersten Polymerisationsstufe gebildeten Polymeren verankert ist und wenigstens teilweise mit diesem verbunden ist. Während der zweiten Stufe kann ein weiterer Initiator zugesetzt werden, es werden jedoch im wesentlichen keine neuen zusätzlichen diskreten Teilchen gebildet. Geeignete Monomere zur Durchführung der zweiten Stufe sind Butadien, Isopren, Chloropren, Butadien und Styrol, Butadien und Isopren, Alkylacrylate, die 3 - 8 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthalten, oder Mischungen aus beliebigen der vorstehend angegebenen Materialien. Die Alkylgruppe kann geradkettig oder verzweigt sein. Bevorzugte Alkylacrylate sind n-Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Äthylacrylat, Isobutylacrylat sowie 2-Methoxyäthylacrylat. In dieser Stufe gebildete Polymere müssen eine Glasübergangstemperatur von -22°C oder darunter (beispielsweise -35°C , -40°C etc.) besitzen. Wenn auch in geeigneter Weise 50 - 100 Gewichts-% der Monomeren der Stufe (B) aus Butadien, Isopren, Chloropren, dem Alkylacrylat oder Mischungen davon bestehen, so ist dennoch ein bevorzugter

Bereich 80 - 100 Gewichts-%.

Ein Teil des Alkylacrylats oder eines entsprechenden Monomeren, und zwar bis zu einem Maximum von ungefähr 50 Gewichts-% kann durch ein nicht-vernetzendes (bezüglich des Alkylacrylats oder eines entsprechenden Monomeren) Monovinylidenmonomeres, das damit zwischenpolymerisierbar ist, ersetzt werden. Beispiele für Vinylidenmonomere, die mit den Monomeren dieser Stufe zwischenpolymerisierbar oder copolymerisierbar sind, sind Acrylnitril, Vinylester, Alkylmethacrylsäureester, Methacrylsäure und Acrylsäure, Styrol oder dergleichen. Wird ein Vinylidenmonomeres mit den in der Stufe (B) polymerisierten Monomeren vermischt, dann wird das Vinylidenmonomere vorzugsweise in Mengen von 5 - 20 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren in der Stufe (B), verwendet.

Die Monomerenmischung der zweiten Stufe kann ferner ein vernetzendes bi- oder polyfunktionelles Monomeres enthalten, beispielsweise ein solches, wie es in der ersten Stufe verwendet wird. Wird Butadien oder Isopren in der zweiten Stufe verwendet, dann braucht kein Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Wird ein Alkylacrylat eingesetzt, dann sollte ein Vernetzungsmittel zugegen sein. Auch in diesem Falle ist ein Bereich von 0 - 10 Gewichts-% des vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerenmischung der zweiten Stufe, zufriedenstellend, wobei ein Bereich von 0,2 - 6,0 Gewichts-% bevorzugt wird, wenn ein vernetzendes Monomeres eingesetzt wird. Geeignete Vernetzungsmittel sind die Divinylester von zwei- oder dreibasischen Säuren, wie beispielsweise Divinyladipat, Dialkylester von polyfunktionellen Säuren, wie beispielsweise Dialkylphthalat, Diallylester, wie beispielsweise Diallylmaleat oder Diallylfumarat, Divinyläther mehrwertiger Alkohole, beispielsweise die Divinyläther von Äthylenglykol, sowie Di- und Trimethacrylsäure- und -acrylsäureester mehrwertiger Alkohole,

beispielsweise Äthylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat etc. sowie Mischungen aus beliebigen der vorstehend angegebenen Substanzen.

Nach Beendigung der Polymerisation der zweiten Stufe wird ein niederes Alkylmethacrylat zugesetzt und in Gegenwart der Zweistufen-Emulsion polymerisiert. Dabei werden im wesentlichen keine weiteren diskreten Teilchen in dieser Stufe gebildet. Man kann weitere Initiatoren gegebenenfalls einsetzen. Das erhaltene feste polymere Produkt kann von der Emulsion durch Verdampfen, durch geeignetes Koagulieren und Waschen, beispielsweise durch eine Salzkoagulierung, durch Gefrieren etc. abgetrennt werden. Es kann ferner durch Sprühtrocknen isoliert werden.

Das zur Durchführung der dritten Stufe bevorzugte Alkylmethacrylat ist Methylmethacrylat, man kann jedoch ganz allgemein jeden niederen Alkylester von Methacrylsäure einsetzen, in welchem die niedere Alkylgruppe 1 - 4 Kohlenstoffatome enthält. Vorzugsweise wird ein solches niederes Alkylmethacrylatmonomeres verwendet, dessen Homopolymeres oder Copolymeres eine Glasübergangstemperatur von 60°C oder darüber besitzt. Geeignete Beispiele zusätzlich zu Methylmethacrylat sind Äthylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, sek.-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und dergleichen. Das in fester Phase vorliegende polymere Methacrylat bildet eine Schicht oder eine Abdeckung für die innere Masse und trägt zu einer Verträglichkeit des Produktes gegenüber Vinylhalogenidpolymeren, wie beispielsweise Polyvinylchlorid, bei. Es ist wichtig, dass dieses Methylmethacrylatmonomere enthaltende Produkt der dritten Stufe ein durchschnittliches Viskositätsmolekulargewicht zwischen 25 000 und 1 000 000 aufweist. Vorzugsweise beträgt das Molekulargewicht 50 000

bis 500 000. Wenn auch in geeigneter Weise 50 - 100 Gewichts-% der Monomeren der Stufe (C) aus Alkylmethacrylat bestehen, so ist dennoch ein Gewichts-%-Bereich von 80 - 100 % ein bevorzugter Bereich.

Ein Teil des niederen Alkylmethacrylats, und zwar bis zu einem Maximum von ungefähr 50 Gewichts-%, kann durch ein damit zwischenpolymerisierbares nicht-vernetzendes Monovinylidenmonomeres ersetzt werden. Beispiele für Vinylidenmonomere, die mit dem niederen Alkylmethacrylat zwischenpolymerisierbar oder copolymerisierbar sind, sind Acrylnitril, Vinylester, Alkylacrylsäureester, Methacrylsäure und Acrylsäure, Styrol und dergleichen. Wird ein Monovinylidenmonomeres mit den in der Stufe (C) polymerisierten Monomeren verwendet, dann ist das Monovinylidenmonomere vorzugsweise in Mengen von 5 - 20 Gewichts-% vorhanden, und zwar bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren in der Charge der Stufe (C).

Die Monomerenmischung der dritten Stufe kann ferner ein vernetzendes bi- oder polyfunktionelles Monomeres enthalten, beispielsweise ein solches Monomeres, wie es in der ersten Stufe eingesetzt wird. Wird ein Alkylacrylat verwendet, dann sollte ein Vernetzungsmittel zugegen sein. Wiederum ist ein Bereich von 0 - 10 Gewichts-% des vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerenmischung der dritten Stufe, zufriedenstellend, wobei ein Bereich von 0,2 - 6,0 Gewichts-% bevorzugt wird, wenn ein vernetzendes Monomeres eingesetzt wird. Geeignete Vernetzungsmittel sind die Divinylester von zwei- oder dreibasischen Säuren, wie beispielsweise Divinyladipat, Dialkylester polyfunktioneller Säuren, wie beispielsweise Dialkylphthalat, Diallylester, wie beispielsweise Diallylmaleat oder Diallylfumarat, Divinyläther mehrwertiger

Alkohole, wie beispielsweise der Divinyläther von Äthylenglykol, sowie Di- und Trimethacrylsäure- und -acrylsäureester mehrwertiger Alkohole, beispielsweise Äthylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat etc. sowie Mischungen aus beliebigen der vorstehend angegebenen Substanzen.

Die Monomerenmischung der dritten Stufe kann ferner 0 - 1,0 Gewichts-% Alkylmerkaptan mit 3 - 12 Kohlenstoffatomen enthalten. Vorzugsweise enthält die Mischung 0,01 - 0,5 Gewichts-% des Alkylmerkaptans, wobei die bevorzugten Merkaptane aus sek.-Butylmerkaptan, n- und tert.-Dodecylmerkaptan bestehen.

Man kann alle üblichen Emulgiermittel verwenden, die in bekannter Weise für die Emulsionspolymerisation von Styrol, Acrylaten und Methacrylaten eingesetzt werden. Eine geringe Menge des Emulgiermittels ist vorzuziehen, vorzugsweise eine Menge unterhalb 1 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren Monomeren, die zur Durchführung aller Stufen verwendet werden. Geeignete Emulgiermittel sind die üblichen Seifen, Alkylbenzolsulfonate, wie beispielsweise Natriumdodecylbenzolsulfonat, Alkylphenoxy-polyäthylensulfonate, Natriumlaurylsulfat, Salze langkettiger Amine, Salze langkettiger Carbonsäuren und Sulfonsäuren etc. Im allgemeinen sollten die Emulgiermittel Verbindungen sein, die Kohlenwasserstoffgruppen mit 8 - 22 Kohlenstoffatomen enthalten, welche mit hochpolaren solubilisierenden Gruppen gekuppelt sind, beispielsweise mit Alkalimetall- und Ammoniumcarboxylat-Gruppen, Sulfathalbester-Gruppen, Sulfonatgruppen, Phosphatteil ester-Gruppen etc.

Das Polymerisationsmedium kann in jeder Stufe ein über freie Radikale ablaufender Polymerisationsinitiator sein, der entweder thermisch oder durch eine Oxydations/Reduktions-Reaktion (Redox-Reaktion) aktiviert wird. Die bevorzugten Initiatoren sind diejenigen, welche das Ergebnis von Redox-Reaktionen

sind, da sie eine schnelle Polymerisation bei tiefen Reaktionstemperaturen erlauben. Beispiele für geeignete Initiatoren sind Kombinationen, beispielsweise Kumolhydroperoxyd/Natriummetabisulfit, Diisopropylbenzolhydroperoxyd/Natriumformaldehydsulfoxylat, tert.-Butylperacetat/Natriumhydrosulfit, Kumolhydroperoxyd/Natriumformaldehydsulfoxylat etc. Wasserlösliche Initiatoren können ebenfalls verwendet werden, sind jedoch weniger günstig. Beispiele für derartige Initiatoren oder Initiatorkombinationen sind Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat/Natriumformaldehydsulfoxylat etc.

Zur Erzielung der verbesserten Transparenz gemäss vorliegender Erfindung wird der Brechungsindex des stufenweise hergestellten Polymeren im wesentlichen auf den Brechungsindex des Vinylhalogenidpolymeren eingestellt. Im allgemeinen wird dies dadurch erzielt, dass entsprechende Mengen der Hauptbestandteile des Modifizierungsmittels innerhalb des Bereiches von 20 - 50 Teilen der Monomeren der ersten Stufe (A), 20 - 50 Teilen der ein kautschukartiges Polymeres bildenden Monomeren der zweiten Stufe (B) und 0 - 40 Teilen der Monomeren der dritten Stufe (C) verwendet werden, wobei sich alle Teilangaben auf Gewichts-% beziehen. Ein bevorzugter Bereich liegt zwischen 25 und 50 Teilen der Monomeren der ersten Stufe, 25 - 40 Teilen der ein kautschukartiges Polymeres bildenden Monomeren der zweiten Stufe sowie 15 - 35 Teilen der Monomeren der dritten Stufe, wobei sich alle Teilangaben auf Gewichts-% beziehen.

Ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die durchschnittliche Teilchengrösse des stufenweise hergestellten Polymeren, die wenigstens kleiner als ungefähr 3000 Å im Durchmesser sein sollte. Es wurde festgestellt, dass Folien aus Polyvinylhalogenidmassen, welche die erfindungsgemässen Modifizierungsmittel enthalten, trüb oder undurchsichtig sind, wenn die Teilchengrösse der Modifizierungsmittel grösser ist

als ungefähr 1100 Å. Werden klare Polyvinylhalogenid-Folien gewünscht, dann wird diese Teilchengrösse ein kritisches Merkmal. Vorzugsweise schwankt der Durchmesser der Teilchen zwischen 700 und 1100 Å. Soll eine trübe oder undurchsichtige Folie hergestellt werden, dann liegt der Durchmesser der erfindungsgemässen Modifizierungsmittel zwischen 700 und 3000 Å.

Die Teilchengrösse der erfindungsgemässen Massen lässt sich durch eine Steuerung der Grösse der Teilchen der ersten Stufe regulieren. Eine Steuerung der Grösse der in der ersten Stufe erhaltenen Teilchen lässt sich dadurch bewerkstelligen, dass schnell gerührt wird, um eine Dispergierung des Katalysators zu bewirken. Ferner kann man ein Emulgiermittel und/oder einen Katalysator zur Steuerung der Grösse der Teilchen der ersten Stufe einsetzen.

Die gemäss der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eingesetzten thermoplastischen Vinylhalogenidpolymeren sind Polymere und Copolymere aus Vinylhalogeniden, vorzugsweise Chloriden, die in breitem Umfange zur Herstellung von Kunststoffgegenständen verwendet werden. Diese Polymeren werden als Vinylhalogenid- oder Vinylchlorid-Polymere erfindungsgemäss bezeichnet. Für praktisch alle Verwendungszwecke müssen Modifizierungsmittel mit anderen Materialien komponentiert oder copolymerisiert werden, damit man zu verarbeitbaren und geeigneten Massen gelangt. Erfindungsgemäss fallen unter den Begriff "Vinylchloridpolymere" oder "Massen" alle diejenigen Massen, die Vinylchlorid oder ein anderes Halogenid als Hauptmonomerenkomponente (mehr als 50 %) enthalten. Erwähnt seien beispielsweise Polyvinylchlorid (PVC), Copolymere aus Vinylchlorid mit anderen Monomeren, beispielsweise Vinylalkanoaten, wie beispielsweise Vinylacetat oder dergleichen, Vinylidenhalogeniden, wie beispielsweise Vinylidenchlorid, Alkylestern von Carbonsäuren, wie beispielsweise Acrylsäure,

Äthylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat oder dergleichen, nicht-gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Äthylen, Propylen, Isobutylen oder dergleichen, Allylverbindungen, wie beispielsweise Allylacetat und dergleichen, wobei zur Erzielung einer Flexibilität oft Vinylhalogenidpolymere mit Weichmachern kompondiert werden, beispielsweise Dioctylphthalat, Polypropylenadipat und dergleichen, sowie mit anderen Modifizierungsmitteln, beispielsweise chloriertem Polyäthylen. Ausserdem werden noch viele andere Materialien oft zugesetzt. Das Molekulargewicht sowie die Molekulargewichtsverteilung der Polymeren ist nicht kritisch im Hinblick auf die erfindungsgemäss angestrebten Ziele. Im allgemeinen können Vinylchloridpolymere mit Fikentscher K-Werten zwischen 40 und 95 und vorzugsweise zwischen 50 und 75 verwendet werden. Der Fikentscher K-Wert wird durch die Gleichung

$$\frac{\text{Log}[\eta]_{\text{rel}}}{C} = \frac{75 \times 10^{-6} K^2}{1 + 1,5 \times 10^{-3} K C} + 10^{-3} K$$

bestimmt, worin C die 0,5gm/100 ml-Konzentration des Polymeren in einem Lösungsmittel ist und

$[\eta]_{\text{rel}}$ die relative Viskosität in Cyclohexan bei 25°C ist, während

K die Fikentscher-Zahl darstellt.

Werden Copolymere von Vinylchlorid zur Durchführung der Erfindung verwendet, dann ist es gewöhnlich vorzuziehen, ein Polymeres einzusetzen, das 0 - 15 Gewichts-% des Comonomeren enthält. Das bevorzugte Comonomere ist vorzugsweise das Vinylalkanoat, insbesondere Vinylacetat. Das bevorzugteste Copolymeres enthält bis zu 10 Gewichts-% des Comonomeren, während sich der Rest aus Vinylchlorid zusammensetzt.

Die Copolymeren aus Vinylchlorid und anderen vorstehend erwähnten Monomeren sind oft weicher als Homopolymere aus Vinylchlorid.

Das bevorzugteste Polymere sowie das Polymere, das sich am wirksamsten durch die erfindungsgemässen Zwischenpolymeren modifizieren lässt, ist das Homopolymere aus Vinylchlorid.

Die vorstehend angegebenen Copolymeren variieren im Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Viskosität und das Molekulargewicht. Die Copolymeren besitzen im allgemeinen ein etwas niedrigeres Molekulargewicht als PVC. Auch sind die Viskositätswerte oft etwas niedriger, sie liegen jedoch im allgemeinen innerhalb des oben angegebenen Bereiches. Diese Unterschiede sind jedoch erfindungsgemäss unbedeutend, da die Erfindung auf die Modifizierung derartiger Polymerer und nicht auf die Polymeren selbst gerichtet ist. Aus naheliegenden Gründen müssen die Polymeren jedoch für den beabsichtigten Verwendungszweck, falls sie modifiziert werden, geeignet sein und müssen physikalisch einem Typ entsprechen, welchem die Modifizierungsmittel gemäss vorliegender Erfindung zugesetzt werden können.

Mischungen aus dem Modifizierungsmittel und dem Vinylhalogenidpolymeren können nach jeder geeigneten Methode hergestellt werden. Völlig zufriedenstellende Mischungen lassen sich mittels eines Walzenmischers unter den üblichen Betriebsbedingungen herstellen, beispielsweise bei ungefähr 177°C (350°F) in ungefähr 5 - 15 Minuten. Ferner kann man auf eine Trockenmischmethode unter Verwendung einer mechanischen Mischvorrichtung zurückgreifen. Die Pulvermischungen können gegebenenfalls in einer üblichen Extrusionsanlage bei Bedingungen verarbeitet werden, die mit dem Molekulargewicht des verwendeten Polyvinylhalogenids sowie der für diesen Zweck eingesetzten Vorrichtung schwanken.

Bestimmte Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisierungsmittel etc. werden oft in Mischungen zugemengt. Die Stabilisierungsmittel,

welche dazu dienen, ein Zusammenbrechen des Polyvinylchlorids zu verhindern, können aus den verschiedenen verfügbaren und bekannten Typen ausgewählt werden. Einige tragen zu einer Stabilisierung gegen einen Wärmeabbau bei, andere wiederum gegen einen Abbau durch UV-Licht etc. In typischer Weise basieren derartige Stabilisierungsmittel auf Zinn-, Barium- oder Cadmium-Verbindungen, wie aus den nachfolgend aufgeführten Beispielen hervorgeht. In den Fällen, in welchen keine Klarheit erforderlich ist, können übliche Pigmente in die Vinylhalogenidpolymeren-Modifizierungssysteme einge-
mengt werden.

Wenn auch die erfindungsgemässen Emulsionspolymeren unter Bezugnahme auf ihre bevorzugte Verwendbarkeit als Modifizierungsmittel für Vinylhalogenidpolymere beschrieben worden sind, so eignen sich die Polymeren als auch die Schlagfestigkeit verbessernde Modifizierungsmittel für andere thermoplastische Polymersubstrate, beispielsweise Substrate, die sich von Polycarbonaten, Polystyrolen, Celluloseacetat/Butyratpolymeren, Acrylpolymeren, wie beispielsweise Methylmethacrylat-enthaltenden Copolymeren, sowie Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymeren ableiten. Die erfindungsgemässen Polymeren sind ferner zur Herstellung von Filmen geeignet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teil- und Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Beispiel 1

In ein geeignetes Reaktionsgefäss, das mit einem Rührer, einem Entgasungsrohr, einem Thermometer und einem Zugabetrichter versehen ist, werden in der folgenden Reihenfolge die angegebenen Bestandteile zugegeben: 5400 Teile destil-

liertes Wasser, 190 Teile einer 20 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat, 65 Teile Diallylmaleat und 200 Teile Styrol. Der pH der Reaktionsmischung wird auf sauer eingestellt. Die Mischung wird mit Stickstoff während einer Zeitspanne von 2 Stunden durchspült. Die Temperatur wird auf 35°C eingestellt, worauf Katalysator und 200 Teile Wasser zugesetzt werden. Es erfolgt eine exotherme Reaktion, die in 45 Minuten eine Spitzentemperatur von 73°C erreicht. Die Temperatur, die bei der Umsetzung der Emulsion auftritt, wird auf dieser Spitzentemperatur während einer Zeitspanne von weiteren 15 Minuten gehalten. Dann werden weitere 40 Teile einer 20 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat zugesetzt, worauf sich die Zugabe von 8000 Teilen Wasser anschliesst. Die verdünnte Emulsion wird mit Stickstoff während einer Zeitspanne von 1 Stunde gespült. Die Temperatur wird auf 60°C eingestellt, worauf weiterer Katalysator und 200 Teile Wasser zugesetzt werden. Dann werden 2000 Teile Butylacrylat und 12 Teile 1,3-Butylendiacylat zugesetzt, während die Emulsion mit Stickstoff durchspült wird. Während dieser Zeitspanne erfolgt eine langsame exotherme Reaktion, die eine Spitzentemperatur von 67°C erreicht, nachdem die Zugabe beendet ist. Die Emulsion wird auf dieser Spitzentemperatur während einer Zeitspanne von 1 Stunde gehalten. Die Temperatur wird dann erneut auf 60°C eingestellt, worauf weiterer Katalysator und Wasser zugesetzt werden. Dann erfolgt die Zugabe von 2000 Teilen Methylmethacrylat und 2 Teilen sek.-Butylmerkaptan. Die Emulsion wird während der Zugabe der Monomeren durchspült. Es erfolgt eine langsame exotherme Reaktion, die eine Spitzentemperatur von 67°C erreicht. Die Temperatur wird auf dieser Spitze während einer Zeitspanne von 1 Stunde gehalten. Die Emulsion wird dann abgekühlt und filtriert. Das erhaltene Polymere wird aus der Emulsion durch Sprühtrocknen isoliert. Es kann ferner durch Verdampfen oder durch Koagulieren abgetrennt werden.

Das in drei aufeinanderfolgenden Stufen erzeugte Polymere wird zusammen mit geeigneten Schmiermitteln und Stabilisierungsmitteln mit einem Polyvinylchlorid (K-Wert = 62; $\overline{M}_n = 50\,000$; $[\eta]_{\text{rel}}^{25^\circ\text{C}} = 2,03$) vermischt. Die erhaltene Mischung wird vermischt und während einer Zeitspanne von 5 Minuten bei 177°C (350°F) vermahlen. Durch Formpressen bei 177°C (350°C) werden Folien gebildet, wobei ein Zyklus aus 3 Minuten Vorerhitzen und 2 Minuten Druckeinwirkung von 70 to angewendet wird. Die Folien werden in einer getrennten mit Wasser gekühlten Presse unter Druck abgekühlt. Die Eigenschaften der verschiedenen modifizierten Polyvinylchlorid-Folien gemäss vorliegender Erfindung gehen aus der folgenden Tabelle I hervor. Das Testen erfolgt nach Standardmethoden: Die Lichtdurchlässigkeit sowie die Trübung werden unter Verwendung von Folien mit einer Dicke von 3,2 mm (1/8 inch) bestimmt.

Tabelle I

Gewichts-% des Modifi- zierung mittels	Izod-Schlagfestigkeit (m-kg/25 mm Kerbe)						Lichtdurch- lässigkeit		Trübung
	27°C	23°C	16°C	gesamt	Streuung		%	%	
keines	0,126	0,126	0,14	0,098	0,084	0,07	86,2	6,7	7,8
20,0	3,72	3,56	2,84	2,25	0,198	0,168	84,5	4,3	5,1
20,0	3,7	2,35	2,51	1,81	0,284	0,14	84,5	5,0	5,9
22,5	3,71	3,72	2,24	2,60	0,168	0,14	83,5	5,0	6,6
22,5	3,78	3,59	3,05	0,658	0,268	0,346	84,6	5,6	6,6

Dieses Beispiel zeigt, dass Polyvinylchloridmassen, die erfindungsgemäss modifiziert worden sind, wesentlich verbesserte Eigenschaften besitzen.

Beispiel 2

Unter Einhaltung der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise wird ein Dreistufen-Pfropfpolymeres der folgenden Zusammen-

setzung hergestellt:

Erste Stufe

45 Teile Styrol

1,5 Teile Diallylmaleat

Zweite Stufe

30 Teile Butylacrylat

1 Teil Diallylmaleat

Dritte Stufe

20 Teile Methylmethacrylat

Das Polymere wird mit Polyvinylchlorid nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise vermischt. Proben aus der erhaltenen Mischung besitzen Eigenschaften, die denen der Massen der Tabelle I gleich sind oder diesen sogar noch überlegen sind.

Patentansprüche

P. Verfahren zur Herstellung eines Emulsionspolymeren, dadurch gekennzeichnet, dass

(A) ein nicht-kautschukartiges hartes Polymeres in einer ersten Stufe durch Emulsionspolymerisation einer Monomerencharge aus 50 - 100 Gewichts-% einer vinylaromatischen Verbindung, 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren anderen Monovinylidenmonomeren und 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerencharge, hergestellt wird,

(B) dem erhaltenen nicht-kautschukartigen harten Polymeren, das in der Stufe (A) erzeugt worden ist, eine zweite Monomerencharge aus 50 - 100 Gewichts-% Butadien, Isopren, Chloropren, einem Alkylacrylat oder Mischungen davon, wobei die Alkylgruppe des Alkylacrylats ungefähr 3 - 8 Kohlenstoffatome aufweist, 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Monovinylidenmonomeren und 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, wobei sich die Gewichte auf das Gesamtgewicht der Monomerencharge der Stufe (B) beziehen, zugesetzt wird, und die zweite Monomerencharge unter Bildung eines kautschukartigen Polymeren emulsionspolymerisiert wird, das im wesentlichen auf und/oder innerhalb des harten Polymeren verankert ist, das in der Stufe (A) erzeugt worden ist, und

(C) zu dem in den Stufen (A) und (B) erhaltenen Polymeren eine dritte Monomerencharge aus 50 - 100 Gewichts-% eines Alkylmethacrylats, wobei die Alkylgruppen ungefähr 1 - 4 Kohlenstoffatome aufweisen, 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Vinylidenpolymeren, 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels und/oder 0 - 1,0 Gewichts-% eines Alkylmerkaptans mit 3 - 12 Kohlenstoffatomen zugesetzt wird, und die dritte Monomerencharge unter Bildung eines dritten Polymeren emulsionspolymerisiert wird, das auf und/oder innerhalb des in den Stufen (A) und (B) gebildeten Polymeren verankert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulsionspolymere aus 20 - 50 Teilen der Monomeren der ersten Stufe (A), 20 - 50 Teilen der Monomeren der zweiten Stufe (B) und 0 - 40 Teilen der Monomeren der dritten Stufe (C) gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulsionspolymere aus 25 - 50 Teilen der Monomeren der ersten Stufe (A), 25 - 40 Teilen der Monomeren der zweiten Stufe (B) und 15 - 35 Teilen der Monomeren der dritten Stufe (C) gebildet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren der Stufe (B), falls sie in Abwesenheit des Polymeren der Stufe (A) polymerisiert würden, ein Polymeres bilden würden, das eine Glasübergangstemperatur von -22°C oder darunter besitzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Durchführung der Stufe (A) die Monomerenmischung schnell zur Bewirkung einer Dispergierung des Katalysators und zur im wesentlichen gleichzeitigen Initiierung der Polymerisation gerührt wird.

6. Pfropfpolymeres, gekennzeichnet durch
(A) 20 - 50 Teile eines nicht-kautschukartigen harten Polymeren, das durch Emulsionpolymerisation einer Monomerencharge aus 50 - 100 Gewichts-% einer vinylaromatischen Verbindung, 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren anderen Monovinylidenmonomeren und 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Monomerencharge, gebildet worden ist,
(B) 20 - 50 Teile eines in einer zweiten Stufe hergestellten kautschukartigen Polymeren, das im wesentlichen auf und/oder

innerhalb des harten Polymeren (A) verankert ist und durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart des harten Polymeren der Stufe (A) sowie einer zweiten Monomerencharge gebildet worden ist, die aus 50 - 100 Gewichts-% Butadien, Isopren, Chloropren, eines Alkylacrylats oder Mischungen davon, wobei die Alkylgruppe des Alkylacrylats ungefähr 3 - 8 Kohlenstoffatome aufweist, 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Monovinylidenmonomeren und 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren besteht, und

(C) 0 - 40 Teile eines in einer dritten Stufe hergestellten Polymeren, das im wesentlichen das Produkt der Stufen (A) und (B) umhüllt und durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart des polymeren Produktes der Stufen (A) und (B) hergestellt worden ist und aus 50 - 100 Gewichts-% eines Alkylmethacrylats, wobei die Alkylgruppe ungefähr 1 - 4 Kohlenstoffatome aufweist, und 0 - 50 Gewichts-% eines damit zwischenpolymerisierbaren Vinylidenmonomeren und 0 - 1,0 Gewichts-% eines Alkylmerkaptans mit 3 - 12 Kohlenstoffatomen und/oder 0 - 10 Gewichts-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren besteht.

7. Polymeres nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es aus 25 - 50 Teilen des Polymeren der Stufe (A), 25 - 40 Teilen des Polymeren der Stufe (B) und 15 - 35 Teilen des Polymeren der Stufe (C) besteht.

8. Polymeres nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere der Stufe (B), falls es in Abwesenheit des Polymeren der Stufe (A) gebildet werden würde, durch eine Glasübergangstemperatur von -22°C oder darunter gekennzeichnet wäre.

9. Polymeres nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die vinylaromatische Verbindung der Stufe (A) aus Styrol besteht, die Komponente der Stufe (B), die aus Butadien, Isopren, Chloropren, Alkylacrylat oder Mischungen davon besteht, aus

n-Butylacrylat besteht, und das Alkylmethacrylat der Stufe (C) Methylmethacrylat ist.

10. Polymeres nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere der Stufe (A) aus einer Monomerenmischung gebildet worden ist, die 0,2 - 6,0 Gewichts-% Diallylmalat enthält.

11. Polymeres nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der durchschnittliche Teilchendurchmesser des Pfropfpolymeren weniger als ungefähr 3000 Å beträgt.

12. Polymeres nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Teilchendurchmesser des Pfropfpolymeren 700 - 1100 Å beträgt.

13. Modifizierte Vinylhalogenidpolymerenmasse, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus ungefähr 60 - 98 Gewichts-% eines Polyvinylhalogenids und ungefähr 2 - 40 Gewichts-% des Pfropfpolymeren von Anspruch 6 besteht, wobei der Brechungsindex des Pfropfpolymeren im wesentlichen gleich dem Brechungsindex des Polyvinylhalogenids ist.

14. Modifizierte Vinylhalogenidpolymerenmasse, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus ungefähr 60 - 98 Gewichts-% eines Polyvinylhalogenids und ungefähr 2 - 40 Gewichts-% des Pfropfpolymeren gemäss Anspruch 9 besteht, wobei der Brechungsindex des Pfropfpolymeren im wesentlichen gleich dem Brechungsindex des Polyvinylhalogenids ist.

15. Modifizierte Vinylhalogenidpolymerenmasse, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus ungefähr 60 - 98 Gewichts-% eines Polyvinylhalogenids und ungefähr 2 - 40 Gewichts-% des Pfropfpolymeren von Anspruch 10 besteht, wobei der Brechungsindex des Pfropfpolymeren im wesentlichen gleich dem Brechungsindex des Polyvinylhalogenids ist.